時間分解赤外吸収測定による TTF-CA 薄膜結晶の光励起状態

長堀彩、伊東千尋 和歌山大学大学院システム工学研究科

Time-resolved Foureir Transform infrared absorption on photo excitation state in tetrathiafulvalene-p-chloranil thin crystal

A.Nagahori, and C. Itoh

Graduate school of systems Engineering, Wakayama University

We have studied the relaxed photo excited state of tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) thin crystal by time-resolved Fourier-transform infrared absorption measurement. The 527-nm pulsed laser excitation induced reduction of ionic carbonyl vibration and appearance of a new carbonyl vibration peak at $1623 \, \mathrm{cm}^{-1}$. The time evolution of the carbonyl peak and a new carbonyl peak has slow decay comportment, which is presumably ascribed to transient molecular ion.

1.はじめに

光誘起相転移のプロトタイプとして知られる TTF-CA 結晶は、ドナー分子である TTF とアクセプター分子である CA が擬一次元的に交互積層した電荷移動錯体である。

TTF-CA は Tc=81 K において、中性相(高温相)からイオン性相(低温相)へ相転移を起こす。高温相(T>81 K)では電荷移動度 ρ ~0.3 で、いずれの分子もほぼ中性だが、低温相(T<81 K)では電荷移動度 ρ ~0.7 となり、それぞれの分子はイオン性の状態をとる[1]。中性相では TTF+ ρ と CA $-\rho$ は等間隔で交互に並んでいるが、イオン性相ではTTF+ ρ と CA $-\rho$ がペアをつくって二量体化する。

TTF-CA 結晶における光誘起相転移の初期過程については、詳細な研究が行われており[2]、そのメカニズムはほぼ解明されているが、光誘起相の構造や光励起によって形成される緩和励起状態に関する知見は未だ十分ではない。そこで本研究ではフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて、光励起によってTTF-CA 結晶に生じる過渡的な分子状態の変化を測定することにより、光誘

起相の構造や緩和励起状態に関する理解を 進めることを目指している。

我々は、イオン性 TTF-CA 結晶の 527nm パルスレーザ励起によって生じる分子 振動の変化を、ステップスキャン時間分解 FT-IR により反射測定を行ってきた[3]。 Fig.1 にその結果を示す。CA 分子のカルボ ニル基に帰属されるピーク周辺を見ると、 光励起により中性カルボニル基のピーク (C=ON:1653 cm⁻¹)とイオン性カルボニル基 のピーク(C=O^I:1596 cm⁻¹)の間に新たなピ ーク(C=Op:1630 cm⁻¹)が出現した。この変 化は、全対称振動 (ag) モードの変化と減 衰時間域が一致していることから、光誘起 相に由来すると考えられる。カルボニル基 のピーク位置は電荷移動度 ρ の違いによっ て振動数が変動することから、イオン性相 に導入した光誘起相は、熱平衡における中 性相およびイオン性相とは異なる電荷移動 度をとることを示している。

反射測定は、相転移によって生じる反射 スペクトルの変化を鋭敏に捉え、光誘起相 の状態についての知見を得ることができる が、幾つかの問題点がある。一つは、広い 波長範囲に渡る赤外スペクトルでは、観測 光の浸透深さが観測波長によって変化する ため、領域によって観測される空間が異な ることである。このため、光誘起相の三次 元的な広がりと光の浸透深さの大小関係に よって変化量が異なり、スペクトル変化に 関して定量的な議論が難しくなる。もう一 つは、反射法では光励起によって生じる素 励起あるいは緩和励起状態を直接観測する ことが困難な点である。

今回の研究では、上記の問題点を解決するために、TTF-CA 薄膜結晶を用いた時間分解赤外吸収測定を行い、TTF-CA 薄膜結晶の光励起状態を観測することを目的とした。

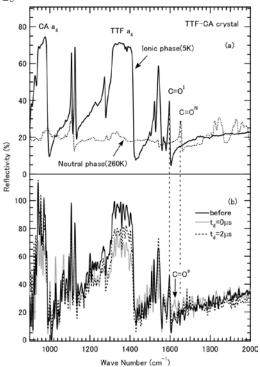


Fig.1 Time-resolved FTIR spectra of TTF-CA crystal induced by 527 nm pulsed laser at 5K (b). The stationary IR-reflection spectra measured at 260K and 5K are shown for comparison (a).

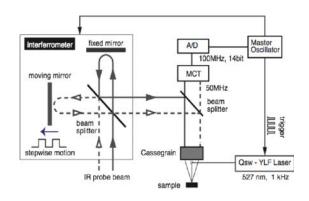
2. 実験方法

2.1 TTF-CA 薄膜結晶の作製

試料はTTF粉末とCA粉末の共昇華により作製した。サンプル管の表面を疎水化し、サンプル管を真空封管し、温度勾配のついた炉に入れ、14時間かけて結晶成長させた。

2.2 ステップスキャン法による時間分解 FT-IR 測定

光励起直後のスペクトルを測定するため、 ステップスキャン法による時間分解FT-IR 測定を用いた。この方法は、マイケルソン 干渉計の可動鏡を一旦静止させ、試料のレ ーザー励起によって生じる過渡的な赤外光 強度変化を高速ADコンバータにより測定 する。測定し終えると、可動鏡をステップ 的に動かし、また一旦静止させて同じ測定 を行う。この操作をすべてのステップ位置 で行い、得られた過渡波形から時間毎のイ ンターフェログラムをつくる。それをフー リエ変換することでスペクトルが得られる。 可動鏡のステップ的な走査と励起光である パルスレーザを同期させる操作は、パルス ジェネレータ (Stanford Research System, DG535)で行った。用いたパルスレーザは、 λ=527 nm、パルス幅=10 ns、繰返し周波数 = 1 kHzの半導体レーザ(Qsw - YLF)である。



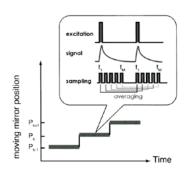


Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup for time-resolved FT-IR spectroscopy

時間分解光吸収測定では、非常に微細な変化が生じる。議論ができるまでのS/N比を持つスペクトルをステップスキャン法で得るためには、真空ポンプやクライオスタットの動作により生じる振動が干渉計へ与える影響を極力低減させる必要がある。そのため、この測定では、FT-IR分光器の架台とクライオスタットの架台を隔離して測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig.3(b)に光照射時における時間分解赤外吸収スペクトルを示す。光照射によって、イオン性カルボニル基のピーク($C=O^{I:1596}$ cm $^{-1}$)周辺に変化が現れた。しかし、TTF分子の a_g モードに帰属されるピークには変化が見られなかった。

8.0 thin crystal C=O 0.6 0.4 0.2 Absorbance °0 00 °0 00 T=5K before P=2.2mW t₄= 500 nsec (b) 0.6 0.4 0.2 1000 1200 1400 1600 1800 Wave Number (cm⁻¹)

Fig.3 Time-resolved FTIR spectra of TTF-CA thin crystal induced by 527 nm pulsed laser at 5K (b). The stationary IR-transition spectra measured at 90K and 5K are shown for comparison (a).

このことより、イオン性相を構成する多くの分子イオン対はほとんど構造状態を変えないと考えられる。したがって、2.2mWの励起強度では μ 秒オーダーの寿命を持つ光誘起相は形成されないと考えられる。Fig.4にカルボニル基周辺のピークの時間変化を示す。イオン性カルボニル基のピーク(C=O^{I:1596} cm⁻¹)の減少と、イオン性カルボニル基よりも高波数側でのピーク(C=O^{P:1623} cm⁻¹)の増加、中性カルボニル基(C=O^{N:1639} cm⁻¹)の増加が確認できた。また、C=O^I は約 20μ 秒の減衰を示しているのに対し、C=O^N と C=O^P は約 10μ 秒の減衰を示していた。

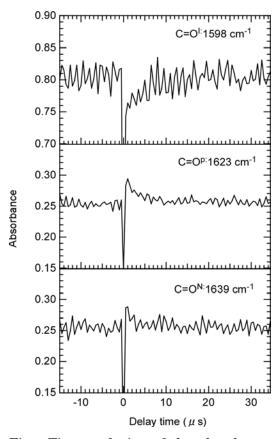


Fig.4 Time evolution of the absorbance change induced by laser excitation at 5K. The spectra changes at 1598 cm⁻¹ of C=O^I peak ,1623 cm⁻¹ of C=O^p peak and 1639 cm⁻¹ of C=O^N peak.

agモードに目立った時間変化が見られないことから、今回用いた励起強度では、観測する時間域まで残存する光誘起相は形成されていなかった。したがって、今回見出されたカルボニル基の時間変化は、光誘起相転移によるものではなく、緩和励起状態あるいはその緩和によって発生する準安定状態に起因すると考えられる。

このようなカルボニル基の遅い減衰の原 因の一つとして、スピンソリトンの形成が 考えられる。過渡的な光誘起相の生成は、 イオン性相で形成されている二量体の解離 を伴う。光誘起相が消失し、再度二量体化 するとき、解離前の分子イオンが再結合す る場合と、別の分子イオンが二量体化する 場合の二通りが考えられる。対称性により、 二つの過程のエネルギーは同じであると考 えられるから、二つの過程は同等に生じる。 別の分子イオンが二量体化する場合は、孤 立した TTF⁺と CA⁻のスピンソリトンがイ オン性相中に生成される。このスピンソリ トンはホッピングにより移動し、対となる 分子イオンと出会うことで消滅する。この 過程は光誘起相の寿命よりも長い時間域で 生じると考えられる。

もう一つの可能性として、フレンケル励起子の形成が考えられる。フレンケル励起子は CA-のみが励起状態にある二量体、すなわち TTF+-(CA-)*の電子状態をとる。この場合、CA 分子のみの分子状態に変化が生じた結果と一致する。しかしながら、励起に用いている 527-nm のレーザーは、TTF+の電子遷移を励起しているため、この様な電子状態が形成されることは考えにくい。

別の可能性として、電荷移動励起子の形成が考えられる。電荷移動励起子は、分子イオンの荷電状態の変化と二量体の解離を伴うが、今回の測定ではagモードに変化がほとんど見られないことから、電荷移動励起子が形成されたとは考えにくい。

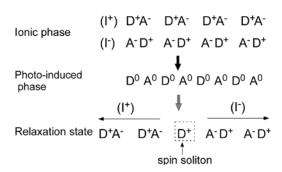


Fig.5 The possible model of pulsed laser induced spin soliton of TTF-CA

4. まとめ

本研究ではイオン性状態の TTF-CA 薄膜結晶にパルスレーザを照射し、時間分解 FT-IR 吸収測定を行ったところ、以下の結果を得た。

- ・時間分解スペクトルより、カルボニル基のピーク周辺に変化が現れた。しかし、TTF-ag modeには変化が見られず、二量体解離が起こっていなかった。このことより、光誘起相の形成に伴う変化ではないと考えられる。
- ・ピークの時間変化より、 $C=O^I$ は約 20μ 秒の減衰を示し、 $C=O^N$ と $C=O^P$ は約 10μ 秒の減衰を示していた。このようなカルボニル基の遅い減衰は、スピンソリトンの消失過程である考えられる。

参考文献

- [1]J.B.Torrence, J.E.Vazquez, J.J.mayerle, and V.Y.Lee, Phys. Rev. Lett. 46. 253 (1981)
- [2]S.Koshihara, Y.Tokura, T.Mitani, G.Saito, and T.Koda Phys. Rev. B 42, 6853 (1990) [3]長堀彩 伊東千尋 第 23 回光物性研究会
- [3]長堀彩 伊東千尋 第 23 回光物性研究会 II A-52